

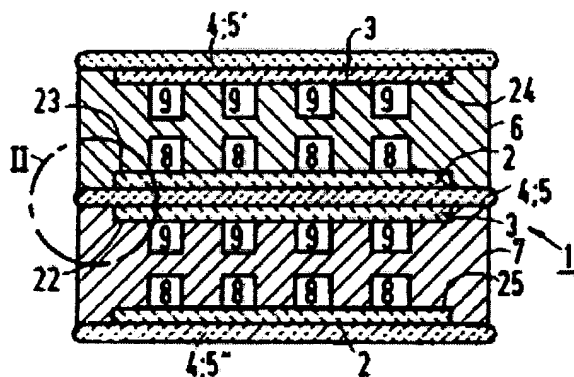
# Molten carbonate fuel cell as lithium aluminate-lithium zirconate matrix to stabilise inside dia. by inhibiting recrystallisation

Best Available Copy

**Patent number:** DE4030945  
**Publication date:** 1992-04-02  
**Inventor:** WENDT HARTMUT PROF DR [DE]; BOEHME OLAF  
 DIPL CHEM [DE]; LEIDICH FRANK UDO DIPL ING [DE]  
**Applicant:** SIEMENS AG [DE]  
**Classification:**  
 - international: H01M2/20; H01M4/62; H01M8/14  
 - european: H01M8/02E2C; H01M8/14B2  
**Application number:** DE19904030945 19900929  
**Priority number(s):** DE19904030945 19900929

## Abstract of DE4030945

Molten carbonate fuel cell (MCFC) has a metallic current transfer plate (6), a cathode (2), a matrix (5) impregnated with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  melt (4), an anode (3) and another metallic current transfer plate (7), laminated in the given sequence. The matrix (5) consists of a mixt of  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Pref. the molar ratio of  $\text{LiAlO}_2$ : $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  is 90:10 to 50:50. The matrix is produced by mixing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  powders (granulation pref. 0.05-1 micron), with addn. of a binder (I) and an emulsifying liq. (II); making this into a film; forming at 500-800 deg.C; placing in a melt contg.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and converting it to  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  in this, with grain disintegration and increase in vol. (I) is PVA, methylcellulose, polyethylene glycol and/or linseed oil; and (II) liq. water, short-chain alcohols, e.g. MeOH, EtOH or glycol and/or phenol-water mixts. The matrix is formed at 550-700 deg.C and impregnated with the electrolyte by immersion in a melt of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pref. by sucking the melt into the assembled fuel cell through the matrix and converted under the operating conditions in the melt. **ADVANTAGE** - The inside dia. of the MCFC is stabilised, i.e. recrystallisation is inhibited and the contact between the electrodes and transfer plates is fixed permanently, so that the internal structure of the electrodes is stable. (6pp Dwg.No.1/7)



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Express Label No.  
EV342540353US



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 30 945 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**H 01 M 8/14**  
H 01 M 2/20  
H 01 M 4/62  
// H 01 M 8/24

②① Aktenzeichen: P 40 30 945.2  
②② Anmeldetag: 29. 9. 90  
②③ Offenlegungstag: 2. 4. 92

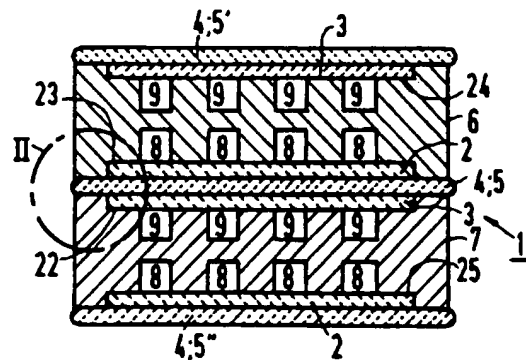
**DE 40 30 945 A 1**

⑦① Anmelder:  
Siemens AG, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:  
Wendt, Hartmut, Prof. Dr., 6110 Dieburg, DE; Böhme,  
Olaf, Dipl.-Chem., 6384 Schmitten, DE; Leidich,  
Frank Udo, Dipl.-Ing., 6097 Trebur, DE

⑤④ **Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle**

- ⑤⑦ Bei Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen besteht das Problem, die Kontakte zwischen den Elektroden und den Stromübertragerplatten dauerhaft zu fixieren, insbesondere Dickenänderungen im Bereich der Matrix so weit als möglich zu verhindern.  
Hierzu sieht die Erfindung vor, daß die Matrix aus einer Mischung von Lithiumaluminat und Lithiumzirkonat besteht. Die Erfindung ist insbesondere bei Brennstoffzellen mit schmelzflüssigem Elektrolyt, und hier insbesondere bei Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen, anwendbar.



**DE 40 30 945 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell) mit einer metallischen Stromübertragerplatte, einer Kathode, einer Matrix in einer sie tränken Lithiumkarbonat-( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) und Kaliumkarbonat-( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )-Schmelze, einer Anode und einer weiteren metallischen Stromübertragerplatte, die in dieser Reihenfolge flächig übereinander liegen.

Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen sind unter anderem durch den Aufsatz von Dr. Peter Schütz "Brennstoffzellen: Schlüssel zu fast unbegrenzter Energie?" in der Zeitschrift e & i, Jahrgang 106, Heft 6, Seiten 238 bis 244, und durch das "Fuel Cell Handbook" von Appleby & Foulkes, New York, 1989 sowie durch das Journal of Power Sources, Vol. 29, No. 1+2, January 1990, "The molten carbonate fuel cell program in the Netherlands" von Plan Dijkum und K. Joon, in: "Fuel Cells Special Issue", p. 77-89, vorbekannt. Weil sie die chemisch gebundene Energie unmittelbar in elektrische Energie umsetzen können, ermöglichen sie es, Brennstoffe wie zum Beispiel Wasserstoff, Erdgas, Biogas mit höherem Wirkungsgrad und mit geringerer Belastung für die Umwelt in elektrische Energie umzuwandeln als es die bisher bekannten konventionellen Wärmekraftwerke, deren Wirkungsgrad durch den sogenannten Carnot Prozeß beschränkt ist, zu tun vermögen.

Den vorgenannten Druckschriften zufolge, bestehen bekannte Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen aus einer Kathode und einer Anode, zwischen denen sich eine elektronisch isolierende, aber für die aus den Brenngasen gebildeten Ionen ionisch gut leitfähige Schmelze aus Lithiumkarbonat und Kaliumkarbonat befindet. Die Schmelze wird im allgemeinen durch Kapillarkräfte in einer zwischen Kathode und Anode angeordneten porösen keramischen Matrix festgehalten. Außen an der Anode und an der Kathode liegt je eine metallische Stromübertragerplatte an, an der die elektrischen Potentiale abgegriffen werden können. Bei bekannten Karbonatschmelze-Brennstoffzellen besteht die Anode aus porösem Nickel und die Kathode aus porösem lithiiertem Nickeloxid. An der Anode wird das Brenngas, d. h. der Wasserstoff, oxidiert, wobei die Karbonationen von der Kathode zur Anode durch den Elektrolyten und die Elektronen über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode wandern. Dort reagiert der Sauerstoff mit dem im Kathodengas enthaltenen Kohlendioxid und mit den über den äußeren Stromkreis ankommenden Elektronen und bildet Karbonationen, die anodisch unter Freisetzung von Kohlendioxid wieder zerlegt werden.

Durch die vorgenannten Druckschriften ist es auch bekannt, mehrere solcher Brennstoffzellen zur Erzeugung höherer Spannungen stapelförmig übereinanderzuschichten. Dabei können die beidseitig an einer jeden Zelle anliegenden metallischen Stromübertragerplatten als sogenannte bipolare Platten ausgebildet sein und auf der Seite der einen unmittelbar anliegenden Zelle rillenförmige Kanäle für den Sauerstoff und auf der dazu gegenüberliegenden Seite rillenförmige Kanäle für das Brenngas der anderen unmittelbar anliegenden Zelle tragen. Weil die Strömungskanäle bekannter bipolarer Platten auf ihren beiden Seiten rechtwinklig zueinander angeordnet sind, kann auf der einen Stirnseite der bipolaren Platte der Brennstoff und auf der dazu unmittelbar benachbarten Stirnseite der Sauerstoff bzw. Luft zugeleitet und auf der dazu jeweils gegenüberliegenden Sei-

te wieder abgesaugt werden. Solche Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen arbeiten üblicherweise bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$ , wodurch neben Wasserstoff auch konvertierbare, wasserstoffhaltige Gase umgesetzt werden können.

Die Lebensdauer bekannter Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen wird durch eine Vielzahl konkurrierender Vorgänge begrenzt. Dabei ist es ein zentrales Problem bekannter Karbonatschmelze-Brennstoffzellen, daß sich die Zellengeometrie besonders durch Schrumpfen und Verdichten der Elektroden verändert. So altern Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen durch Rekristallisation der Nickelanoden, durch Vergrößerung und Fließen der die Karbonatschmelze aufnehmenden Lithiumaluminatmatrix. Dies hat einerseits ein Nachlassen der Zellenleistung infolge verminderter Elektrodenoberfläche und andererseits höhere elektrische Widerstände bei der Stromübertragung von den Elektroden zu den metallischen Stromübertragerplatten zur Folge. Diese Defekte können nicht dadurch behoben werden, daß man den Andruck des Zellenstapels erhöht, um dadurch den elektrischen Kontakt zwischen den Stromübertragerplatten und Elektroden zu verbessern, denn die lichte Weite der Zellen läßt sich hierdurch nur geringfügig verändern. Die lichte Weite der Zelle ist im wesentlichen durch die wenig veränderbare Weite der nassen Dichtung, das heißt der Stärke der von der Schmelze getränkten Matrix vorgegeben. Ein weiteres Problem ist die zu geringe katalytische Aktivität und der zu hohe elektrische Widerstand der Kathoden. Schließlich korrodieren die metallischen Stromübertragerplatten in Lithiumkarbonat- und Kaliumkarbonatschmelzen und vergrößern dabei den Übergangswiderstand zwischen den Elektroden und den metallischen Stromübertragerplatten. Auch führt der Elektrolytverlust im Laufe der Betriebsdauer der Brennstoffzelle zu einem allmählichen Nachlassen der Zellenleistung.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Weg zu finden, der es gestattet, die lichte Weite der Zellen zu stabilisieren, gleichzeitig den Kontakt zwischen den Elektroden und Stromübertragerplatten dauerhaft zu fixieren und damit die inneren Strukturen der Elektroden für lange Standzeiten zu stabilisieren.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 3 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind den Ansprüchen 2 und 4 bis 11 zu entnehmen.

Dadurch, daß die Matrix erfindungsgemäß aus einer Mischung von Lithiumaluminat und Lithiumzirkonat besteht, wird eine bedeutende Verfestigung der Matrixstruktur erreicht. Diese Verfestigung beruht im wesentlichen auf der länglichen Kristallstruktur des Lithiumzirkonats, das eingebettet in der Lithiumaluminatstruktur mechanisch stabilisierend wirkt. Durch die auf diese Weise erreichte Stabilisierung der Matrix wird der Anpreßdruck im gesamten Brennstoffzellenstapel stabilisiert, was sowohl den Übergangswiderständen zwischen den Elektroden und den Stromübertragerplatten einerseits und der gleichmäßigen Tränkung der Elektroden mit der Elektrolytschmelze andererseits zugute kommt.

Dadurch, daß bei der Herstellung der Matrix als Ausgangsmaterial erfindungsgemäß Aluminiumoxidpulver und Zirkondioxidpulver unter Zugabe eines Binders und einer emulgierenden Flüssigkeit miteinander vermischt, zu einer Folie verarbeitet bei einer Temperatur von  $500$  bis  $800^\circ\text{C}$  formiert und in einer Lithiumkarbonat- und Kaliumkarbonat-haltigen Schmelze verbracht und darin unter Kornzerfall und Volumenzunahme zu Lithiumaluminat und Lithiumzirkonat umgewandelt werden, wird

erreicht, daß sich bei der erstmaligen Inbetriebsetzung der Zelle, das heißt bei der Kontaktierung mit der lithiumkarbonat- und kaliumkarbonathaltigen Schmelze ein durch die Volumenzunahme bedingter Druckaufbau, das heißt eine Vergrößerung des Anpreßdrucks aller Elemente, in dem Brennstoffzellenstapel erreicht wird. Auch hierdurch werden alle Übergangswiderstände zwischen Stromüberträgerplatte und den Elektroden einerseits und die Benetzung der Elektroden mit der lithiumkarbonat- und kaliumkarbonathaltigen Schmelze andererseits günstig beeinflusst.

In Ausgestaltung der Erfindung kann das Mischungsverhältnis von Lithiumaluminat zu Lithiumzirkonat zwischen 90 Mol.-% zu 10 Mol.-% bis 50 Mol.-% zu 50 Mol.-% liegen. Im Bereich dieser Mischungsverhältnisse konnten erfahrungsgemäß günstige Betriebsbedingungen gewährleistet werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann Aluminiumoxid und Zirkonoxid mit einer Körnung von 0,05 bis 1 µm als Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Hierdurch wird eine hinreichend feine Porösität der Matrix erreicht, die in Verbindung mit den herrschenden Kapillarkräften zwischen Matrix und Schmelze eine gute Benetzung gewährleisten.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand der Figuren an einem Ausführungsbeispiel erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Ausschnitt aus einem Stapel Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen im Längsschnitt,

Fig. 2 eine vergrößerte Darstellung der Einzelheit bei II der Fig. 1,

Fig. 3 eine Aufsicht auf die Anodenseite einer bipolaren Platte,

Fig. 4 eine Aufsicht auf die Kathodenseite einer bipolaren Platte,

Fig. 5 eine Aufsicht auf die zwischen zwei bipolaren Platten eingesetzte Matrix,

Fig. 6 eine Aufsicht auf eine zwischen Matrix und bipolarer Platte eingesetzte Elektrode und

Fig. 7 eine schematisierte Vergrößerung der Dreiphasengrenze in der Anode.

Die Fig. 1 veranschaulicht den Aufbau eines Karbonatschmelzen-Brennstoffzellenstapels 1. Dort liegen die beiden Elektroden 2, 3 beidseitig an der vom Elektrolyten 4 getränkten Matrix 5 an. Im Ausführungsbeispiel liegt oberhalb der Matrix 5 die Kathode 2 und unterhalb der Matrix 5 die Anode 3 an der Matrix an und liegen an den von der Matrix abgewandten Seiten der Elektroden beidseitig sogenannte metallische Stromüberträgerplatten 6, 7 an. Diese Stromüberträgerplatten sind im Ausführungsbeispiel als bipolare Platten 6, 7 ausgebildet. Diese bipolaren Platten tragen auf ihren den Elektroden zugewandten Seiten jeweils parallel zueinander ausgerichtete Kanäle 8, 9 für das Brenngas bzw. den Sauerstoffträger. Diese Kanäle münden, wie die Fig. 3 und 4 zeigen, an beiden Enden der Kanäle 8, 9 in Bohrungen 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 an einander gegenüberliegenden Rändern der Stromüberträgerplatten 6, 7. Dabei münden die Kanäle der einen Seite einer bipolaren Platte beidseitig in jeweils andere Bohrungen als die Kanäle der gegenüberliegenden Seite derselben bipolaren Platte. Auf beiden Seiten der bipolaren Platten sind über den Kanälen rechteckige Einsenkungen 22, 23 für die Aufnahme der Elektroden 2, 3 eingelassen. Der Vollständigkeit halber sind in der Darstellung der Fig. 1 in der rechteckigen Einsenkung 24 in der oberen Fläche der oberen bipolaren Platte 6 bereits wieder die Anode 31 der darüber liegenden nächstfolgenden oberen Kar-

bonatschmelze-Brennstoffzelle und in der rechteckigen Einsenkung 25 in der unteren Fläche der unteren bipolaren Platte 7 die Kathode 2" der darunter liegenden nächst folgenden unteren Karbonatschmelze-Brennstoffzelle sowie die Matrixen 5' und 5" dieser beiden benachbarten Einzelzellen eingezeichnet worden.

In Fig. 3 erkennt man, daß die Gaskanäle 9 auf der Anodenseite der bipolaren Platte 7 in relativ kleinen Bohrungen 14, 15, 16, 17 beidseitig der Einsenkung 22 für die Anode 3 münden, während die Gaskanäle auf der Kathodenseite, wie die Fig. 4 zeigt, ebenfalls beidseitig der Einsenkung 23 für die Kathode 2 in relativ großen Bohrungen 10, 11, 12, 13 münden. Wie die Fig. 5 zeigt, besitzt die zwischen den beiden bipolaren Platten 6, 7 und Anode 3 und Kathode 2 befindliche Matrix 5 Bohrungen 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 an den nämlichen Stellen, an denen die bipolaren Platten ihre Bohrungen haben, und mit den entsprechenden Durchmessern. Auf diese Weise gehen beim Aufeinanderstapeln der bipolaren Platte, der Matrix und der nächsten bipolaren Platte die jeweiligen Bohrungen vertikal durch jede Einzelzelle und den gesamten Stapel 1 übereinanderliegende Einzelzellen hindurch. Dadurch können an den oberen und unteren Enden des Stapels Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen 1 die Versorgungsleitungen (nicht dargestellt) für die Zuführung und die Absaugung des Brennstoffes und des Sauerstoffträgers angeschlossen werden.

In der Fig. 6 ist zu erkennen, daß die Elektroden, das heißt sowohl die Kathode 2 als auch die Anode 3, die Form einer rechteckigen Platte haben, die in ihren Abmessungen genau an die Einsenkungen 22, 23 auf beiden Seiten der bipolaren Platten 6, 7 angepaßt sind. Anhand der Fig. 2 ist des weiteren zu erkennen, daß die bipolaren Platten 6, 7 oberflächlich beidseitig mit einer Nickelschicht 34 versehen sind. Außerdem wird in der Fig. 2 durch zusätzliche Punktierungen angedeutet, daß die Anode 3 auf ihrer der bipolaren Platte zugewandten Seite einen höheren Anteil an porösem Nickel enthält. Dieser erhöhte Nickelanteil erleichtert es, die Anode 3 mit den anliegenden bipolaren Platten 6, 7 zu versintern und verringert an dieser Stelle den Kontaktwiderstand.

Beim Betrieb eines solchen Stapels Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen 1 wird der Sauerstoff oder das sauerstoffhaltige Gas — wie etwa Luft — durch die Bohrungen 10, 11 senkrecht durch den gesamten Brennstoffzellenstapel 1 und über die Gaskanäle 8 der einzelnen bipolaren Platten 6, 7 zur anderen Seite und dort wieder in die Bohrungen 12, 13 und über diese zusammen mit den gebildeten Wasserdampf wieder aus dem Stapel Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen herausbefördert. In gleicher Weise strömt durch die kleinen Bohrungen 16, 17 im Gegenstrom das wasserstoffhaltige Brenngas in den Brennstoffzellenstapel 1 ein und durch die Kanäle 9 jeder einzelnen bipolaren Platte 6, 7 zur anderen Seite derselben und von dort wiederum in die kleinen Bohrungen 14, 15 und von diesen wieder aus dem Brennstoffzellenstapel 1 heraus.

Bei der Betriebstemperatur der Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle 1 von ca. 650°C ist der Elektrolyt 4, die Lithiumkarbonat- und Kaliumkarbonat-Schmelze flüssig. Er wird durch die Kapillarkräfte in den Poren der Matrix gehalten. Diese besteht erfahrungsgemäß aus einer porigen Mischkeramik aus Lithiumaluminat und Lithiumzirkonat. Lithiumaluminat und Lithiumzirkonat haben die Eigenschaft, sich von der Lithiumkarbonat- und Kaliumkarbonatschmelze gut benetzen zu lassen.

Die porige Matrix aus dieser Mischkeramik wird daher bei der Betriebstemperatur von 650°C vollständig

von der Schmelze geflutet. Von hieraus steigt der flüssige Elektrolyt in die Poren der anliegenden Elektroden, der Kathode 2 und der Anode 3 auf. Er bildet dann in diesen jene Dreiphasengrenze zwischen Elektrolyt-Schmelze 4, Elektrodenmaterial und Gasphase aus, in der sich der Stoffumsatz abspielt.

In der Fig. 7 ist diese Dreiphasengrenze in den Poren der Anode 3 vergrößert dargestellt. An dieser Dreiphasengrenze wird der Wasserstoff mit Hilfe der katalytisch wirkenden Anode 3 in zwei Wasserstoffionen und zwei Elektronen zerlegt. Die Wasserstoffionen reagieren mit den Karbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) aus dem schmelzflüssigen Elektrolyten 4 unter Bildung von Wasserdampf und Kohlendioxid. Durch den schmelzflüssigen Elektrolyten 4, der in der Matrix 5 durch Kapillarkräfte festgehalten ist, wandern diese Karbonationen von der nickeloxidhaltigen Kathode 2 zur Anode 3. An der Kathode 2 wird das Sauerstoffmolekül zerlegt und zu Sauerstoffionen reduziert. Letztere reagieren mit Kohlendioxid, das dem Kathodengas zugesetzt wurde, zu Karbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Der bei den herrschenden Betriebsbedingungen sich bildende Wasserdampf strömt mit dem überschüssigen Brenngas und dem bei der Anodenreaktion freigesetzten Kohlendioxid über die Kanäle 8 jeder bipolaren Platte und die Bohrungen 12, 13 wieder nach außen.

Bei der Herstellung der Matrix wird von Aluminiumoxidpulver ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zirkondioxidpulver ( $\text{ZrO}_2$ ) ausgegangen. Dabei wird eine Körnung sowohl des Aluminiumoxids als auch des Zirkondioxids von 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$  verwendet. Bei Verwendung einer Körnung in diesem Größenordnungsbereich kann später von einer hinreichenden feinkörnigen Struktur der Matrix ausgegangen werden. Die Ausgangsstoffe Aluminiumoxid und Zirkondioxid werden in einem Verhältnis 90 Mol-% zu 10 Mol-% bis 50 Mol-% zu 50 Mol-% eingesetzt: Um bei der weiteren Verarbeitung dieser Masse zur Matrix eine hinreichend plastische und gut extrudierbare oder auswalzbare Masse zu erhalten, wird ein bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle verflüchtigbarer organischer Binder eingesetzt. Als solche haben sich Polyvinylalkohol, Methylzellulose und Polyäthylenglykol sowie Leinöl als geeignet erwiesen. Um die Verarbeitbarkeit der Masse weiter zu verbessern, wird dann als emulgierende Flüssigkeit Wasser oder ein niederkettiger Alkohol, wie z. B. Methanol, Äthanol, Glykol oder ein Phenol-Wasser-Gemisch, beigegeben. Diese Masse wird sodann gut durchgeknetet vermischt und zu einer Folie der gewünschten Dicke ausgewalzt oder auch extrudiert. Anschließend wird dann diese Folie stufenweise aufgeheizt. Dabei wird die Temperatur zunächst eine Weile im Bereich von 100 bis 200°C gehalten. In diesem Temperaturbereich verdunstet zunächst die emulgierende Flüssigkeit. Der Zeitraum, in der dies erfolgt, ist sehr stark von der Stärke der ausgewalzten Folie abhängig. Sobald die emulgierende Flüssigkeit verdunstet ist, wird die Temperatur in den Bereich von 200 bis 400°C angehoben und eine Zeit lang gehalten. Bei dieser Temperatur verflüchtigt sich der zugesetzte organische Binder. Erst nach Abschluß dieser beiden Vorgänge wird die Temperatur auf 550 bis 650°C gesteigert und die Matrixfolie formiert. Bei dieser Temperatur backen die Körner des Ausgangsmaterials zusammen und bilden eine feinporige mehr oder weniger dicht zusammenhängende Masse.

Diese aluminiumoxid- und zirkondioxidhaltige Masse kann dann bei 450 bis 650°C mit der lithiumkarbonat- und kaliumkarbonathaltige Schmelze in Kontakt ge-

bracht werden. Die Schmelze flutet infolge der kapillaren Wirkung der Poren der Matrix durch die gesamte Matrix und wandelt zugleich das Aluminiumoxid in Lithiumaluminat ( $\text{LiAlO}_2$ ) und das Zirkondioxid in Lithiumzirkonat ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) um. Dieses Lithiumzirkonat und Lithiumaluminat haben die Eigenschaft, recht gut von der Schmelze benetzt zu werden. Darüber hinaus bildet das Lithiumzirkonat schmale lange Kristallite, die unregelmäßig in der Lithium-Aluminatmasse eingebettet sind. Diese kleinen nadelförmigen Kristallite wirken stark verfestigend auf die Matrix ein und verhindern, daß die Matrix später beim Betrieb der Zelle mit der Zeit zu fließen beginnt. Dadurch wird in starkem Maße die Zellgeometrie der Karbonatschmelzen-Brennstoffzellen stabilisiert. Dies wiederum hat zur Folge, so daß der Anpreßdruck der Elektroden an die Stromübertragerplatten und an die Matrix stabilisiert wird. Das führt auch zu einer Stabilisierung der Übergangswiderstände dieser einzelnen Bauelemente der Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle. Zur Stabilisierung der Zellgeometrie trägt auch bei, daß die Umwandlung von Aluminiumoxid in Lithiumaluminat und von Zirkondioxid in Lithiumzirkonat mit einer geringfügigen Volumenzunahme einhergeht. Da diese Umwandlung auch noch während der ersten Betriebsstunden der Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle fortläuft, trägt dies auch zur Aufrechterhaltung und gegebenenfalls auch zum Aufbau eines Anpreßdrucks zwischen den einzelnen Bauelementen der Brennstoffzelle bei.

#### Patentansprüche

1. Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell) mit einer metallischen Stromübertragerplatte (6), einer Kathode (2), einer Matrix (5) in einer sie tränkenenden Lithiumkarbonat- ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) und Kaliumkarbonat- ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) Schmelze (4), einer Anode (3) und einer weiteren metallischen Stromübertragerplatte (7), die in dieser Reihenfolge flächig übereinander liegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (5) aus einer Mischung von Lithiumaluminat ( $\text{LiAlO}_2$ ) und Lithiumzirkonat ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) besteht.
2. Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis von Lithiumaluminat zu Lithiumzirkonat zwischen 90 Mol-% : 10 Mol-% bis 50 Mol-% : 50 Mol-% liegt.
3. Verfahren zur Herstellung einer Karbonatschmelzen-Brennstoffzellenmatrix, insbesondere nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumoxidpulver ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zirkondioxidpulver ( $\text{ZrO}_2$ ) unter Zugabe eines Binders und einer emulgierenden Flüssigkeit miteinander vermischt, zu einer Folie verarbeitet, bei einer Temperatur von 500 bis 800°C formiert und in einer Lithiumkarbonat- ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) und Kaliumkarbonat- ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) haltigen Schmelze (4) verbracht und darin unter Kornzerfall und Volumenzunahme zu Lithiumaluminat und Lithiumzirkonat umgewandelt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumoxid und Zirkondioxid mit einer Körnung von 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$  als Ausgangsmaterial eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 und/oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe für die Matrix Aluminiumoxid und Zirkondioxid im Ver-

hältnis 90 Mol.-% : 10 Mol.-% bis 50 Mol.-% : 50 Mol.-% eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder Polyvinylalkohol, und/oder Methylcellulose, und/oder Polyäthylenglycol und/oder Leinöl verwendet werden. 5

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als emulgierende Flüssigkeit Wasser und/oder niederkettige Alkohole wie zum Beispiel Methanol, Äthanol, Glycol und/oder Phenol-Wassergemische verwendet werden. 10

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix bei Temperaturen von 550 bis 700°C formiert wird. 15

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Tränken der Matrix mit den Elektrolyten durch Eintauchen in eine Schmelze von Lithiumkarbonat und Kaliumkarbonat erfolgt. 20

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung des Matrixmaterials in der Schmelze bei Betriebsbedingungen erfolgt. 25

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Tränken der Matrix mit den Elektrolyten in der fertig zusammengebauten Brennstoffzelle durch Aufsaugen der Schmelze durch die Matrix erfolgt. 30

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

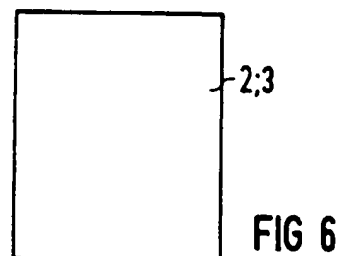
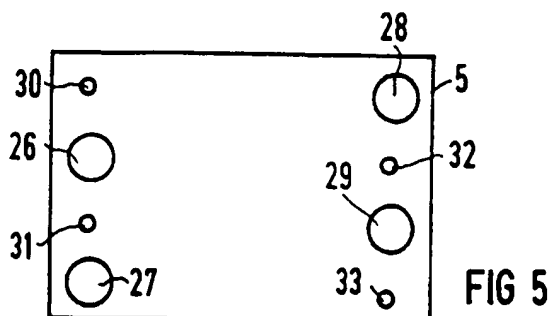
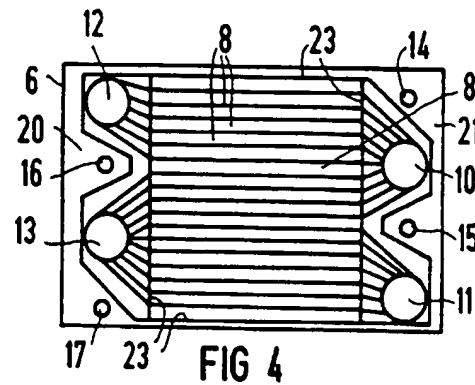
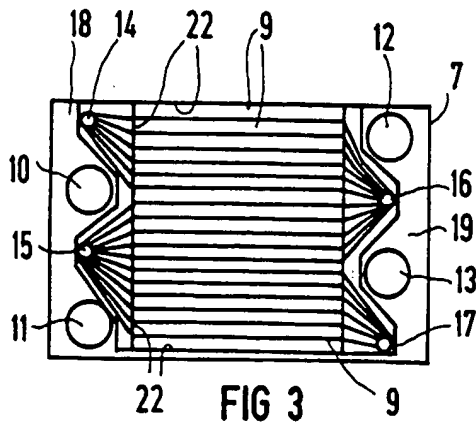
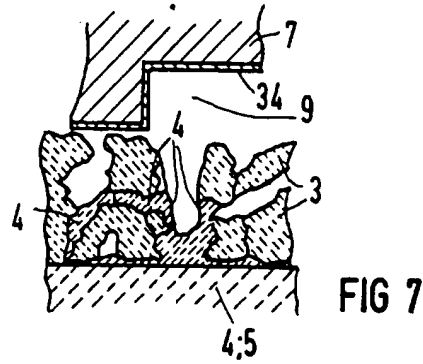
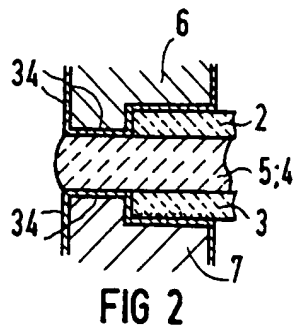
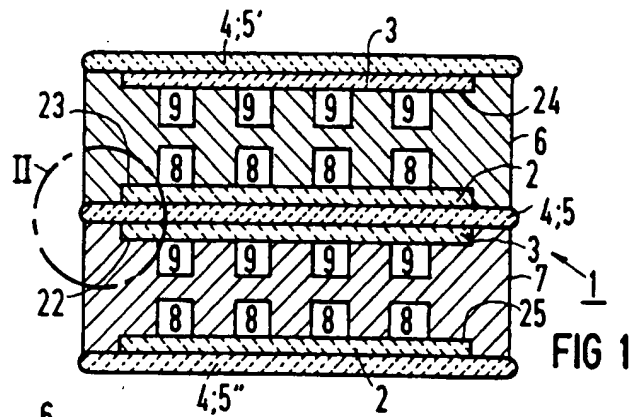
45

50

55

60

65



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**